

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001010996 A**(43) Date of publication of application: **16.01.01**

(51) Int. Cl.

**C07C 25/22****C07C211/61****C07D209/86****C07D265/38****C07D279/22**(21) Application number: **11188879**(22) Date of filing: **02.07.99**(71) Applicant: **MITSUI CHEMICALS INC**(72) Inventor: **SHIMAMURA TAKEHIKO  
NAKATSUKA MASAKATSU**(54) **FLUORENE COMPOUND**

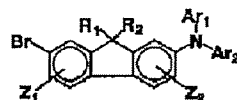
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new fluorene compound which is useful, for example, as an intermediate for producing compounds suitable for charge transfer materials used for electrophotosensitizers and so on, suitable for hole injection transport materials used for organic electroluminescent elements, and so on.

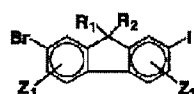
SOLUTION: A compound of formula I or II [Ar1, Ar2 are each a (substituted) aryl; or Ar1 and Ar2 together from a nitrogen-containing heterogeneous ring; R1, R2 are each H, a linear, branched or cyclic alkyl or a (substituted) aralkyl; Z1, Z2 are H, a halogen, a linear, branched or cyclic alkyl, an alkoxy, a (substituted) aryl]. For example, a compound of formula III. The compound of formula I is obtained, for example, by reacting a 2-iodo-7-bromo-9H-fluorene derivative with a compound of formula IV in the presence of copper or a copper compound. The compound of formula II is

obtained, for example, by brominating a 2-iodofluorene derivative of formula V.

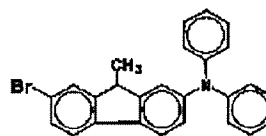
COPYRIGHT: (C)2001,JPO



I



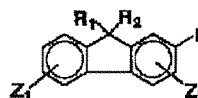
II



III



IV



V

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-10996

(P2001-10996A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 25/22		C 0 7 C 25/22	4 C 0 3 6
211/61		211/61	4 C 0 5 6
C 0 7 D 209/86		C 0 7 D 209/86	4 C 2 0 4
265/38		265/38	4 H 0 0 6
2/9/22		279/22	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 21 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-188879

(22) 出願日 平成11年7月2日 (1999.7.2)

(71) 出願人 000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区蔵が関三丁目2番5号

(72) 発明者 島村 武彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100076247

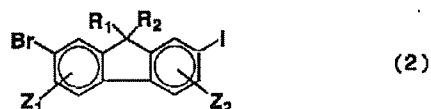
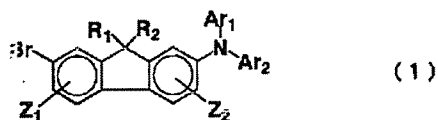
弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオレン化合物

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式(1)または(2)で表されるフルオレン化合物。



(上式中、Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換

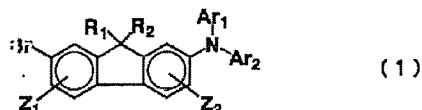
のアリール基を表す)

【効果】 各種化合物の製造中間体として有用な新規なフルオレン化合物を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)で表されるフルオレン化合物。

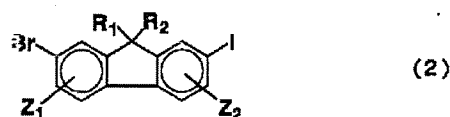
## 【化1】



(式中、 $Ar_1$ および $Ar_2$ はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、 $Ar_1$ と $Ar_2$ は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $Z_1$ および $Z_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【請求項2】 一般式(2)(化2)で表されるフルオレン化合物。

## 【化2】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換

のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、 $Z_1$ および $Z_2$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

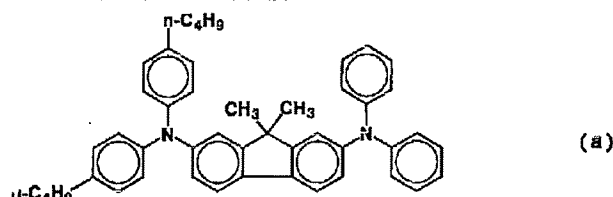
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオレン化合物に関する。詳しくは、各種化合物の製造中間体として有用なフルオレン化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、フルオレン化合物、例えば、アミノ基を置換基として有するフルオレン化合物は、各種色素の製造中間体、あるいは各種の機能材料として使用されてきた。例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料に有用であることが報告されている(例えば、特開平4-159558号公報、米国特許第5422210号)。さらに、最近では、発光材料に有機材料を用いた有機電界発光素子(有機エレクトロルミネッセンス素子：有機EL素子)の正孔注入輸送材料に有用であることが報告されている(例えば、特開平5-25473号公報)。例えば、式(a)(化3)で表されるジアミン化合物が、電子写真感光体の電荷輸送材料として有用であることが報告されている(例えば、特開平4-159558号公報)。

## 【0003】

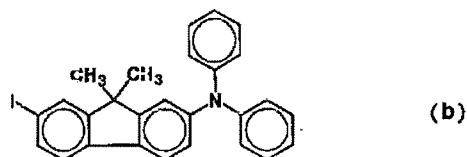
## 【化3】



一般に、式(a)で表されるジアミン化合物は、例えば、式(b)(化4)で表されるモノアミン化合物と、N,N-ジ(4-n-ブチルフェニル)アミンとを、例えば、銅または銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させることにより製造することができる。

## 【0004】

## 【化4】



しかしながら、この製造中間体である式(b)で表されるモノアミン化合物は、一般に、2,7-ジヨード-9,9-ジメチル-9H-フルオレンと、N,N-ジブ

ェニルアミンとを、例えば、銅化合物の存在下で反応(ウルマン反応)させて製造することができるが、製造される式(b)で表されるモノアミン化合物の収率は非常に低いものであった。このような理由により、アミノ基(モノアミノ基またはジアミノ基)を置換基として有するフルオレン化合物を製造する際の有用なフルオレン化合物が望まれている。特に、アミノ基上の置換基が異なる非対称なジアミン化合物を製造する際の有用なフルオレン化合物が望まれている。

## 【0005】

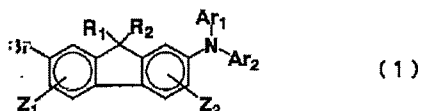
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、新規なフルオレン化合物を提供することである。さらに詳しくは、例えば、電子写真感光体用の電荷輸送材料、有機電界発光素子用の正孔注入輸送材料などに適した化合物の製造中間体として有用なフルオレン化合物を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々のフルオレン化合物に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、  
 ⊕ 下記一般式(1)(化5)で表されるフルオレン化合物、および、  
 ⊙ 下記一般式(2)(化6)で表されるフルオレン化合物に関するものである。

## 【0007】

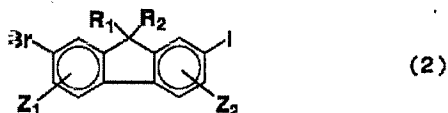
## 【化5】



(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

## 【0008】

## 【化6】



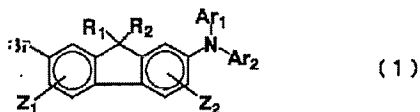
(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明のフルオレン化合物は、下記一般式(1)(化7)で表されるフルオレン化合物、および、下記一般式(2)(化8)で表されるフルオレン化合物である。

## 【0010】

## 【化7】

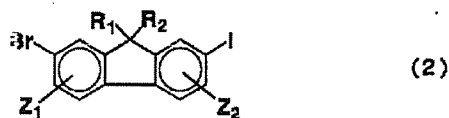


(式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、置換または

未置換のアリール基を表し、さらに、Ar<sub>1</sub>とAr<sub>2</sub>は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成していてもよく、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

## 【0011】

## 【化8】



(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す)

【0012】一般式(1)において、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、置換または未置換のアリール基を表す。尚、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基などの炭素環式芳香族基、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基などの複素環式芳香族基を表す。Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、あるいはアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基または総炭素数3~20の複素環式芳香族基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~14のアルキル基、炭素数1~14のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい総炭素数6~20の炭素環式芳香族基であり、さらに好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい総炭素数6~16の炭素環式芳香族基である。

【0013】Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>の具体例としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-アントリル基、9-アントリル基、2-フルオレニル基、4-キノリル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、3-フリル基、2-フリル基、3-チエニル基、2-チエニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾイミダゾリル基、4-メ

チルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、4-イソブチルフェニル基、4-sec-ブチルフェニル基、2-sec-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-イソペンチルフェニル基、2-ネオペンチルフェニル基、4-tert-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-(2'-エチルブチル)フェニル基、4-n-ヘプチルフェニル基、4-n-オクチルフェニル基、4-(2'-エチルヘキシル)フェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-n-デシルフェニル基、4-n-ドデシルフェニル基、4-n-テトラデシルフェニル基、

【0014】4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-(4'-メチルシクロヘキシル)フェニル基、4-(4'-tert-ブチルシクロヘキシル)フェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、4-エチル-1-ナフチル基、6-n-ブチル-2-ナフチル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 5-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 4-ジエチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 6-ジイソブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル基、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4, 6-ジ-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、5-tert-ブチル-2-メチルフェニル基、4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル基、9-メチル-2-フルオレニル基、9-エチル-2-フルオレニル基、9-n-ヘキシル-2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジエチル-2-フルオレニル基、9, 9-ジ-n-プロピル-2-フルオレニル基、

【0015】4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、2-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、2-エトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、3-n-プロポキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基、2-イソプロポキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、4-イソブトキシフェニル基、2-sec-ブトキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-イソペンチルオキシフェニル基、2-ネオペンチルオキシフェニル基、4-tert-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-(2'-エチルブチル)オキシフ

ェニル基、4-n-オクチルオキシフェニル基、4-n-デシルオキシフェニル基、4-n-ドデシルオキシフェニル基、4-n-テトラデシルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-メトキシ-1-ナフチル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、4-n-ブトキシ-1-ナフチル基、5-エトキシ-1-ナフチル基、6-メトキシ-2-ナフチル基、6-エトキシ-2-ナフチル基、6-n-ブトキシ-2-ナフチル基、6-n-ヘキシルオキシ-2-ナフチル基、7-メトキシ-2-ナフチル基、7-n-ブトキシ-2-ナフチル基、2-メチル-4-メトキシフェニル基、2-メチル-5-メトキシフェニル基、3-メチル-5-メトキシフェニル基、3-エチル-5-メトキシフェニル基、2-メトキシ-4-メチルフェニル基、3-メトキシ-4-メチルフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 5-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジエトキシフェニル基、3, 5-ジ-n-ブトキシフェニル基、2-メトキシ-4-エトキシフェニル基、2-メトキシ-6-エトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基、

【0016】4-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-(4'-メチルフェニル)フェニル基、4-(3'-メチルフェニル)フェニル基、4-(4'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-n-ブトキシフェニル)フェニル基、2-(2'-メトキシフェニル)フェニル基、4-(4'-クロロフェニル)フェニル基、3-メチル-4-フェニルフェニル基、3-メトキシ-4-フェニルフェニル基、9-フェニル-2-フルオレニル基、4-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ブロモフェニル基、4-クロロ-1-ナフチル基、4-クロロ-2-ナフチル基、6-ブロモ-2-ナフチル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 3-ジクロロフェニル基、2, 4-ジクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 5-ジブロモフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4-ジクロロ-1-ナフチル基、1, 6-ジクロロ-2-ナフチル基、2-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-フルオロ-5-メチルフェニル基、3-フルオロ-2-メチルフェニル基、3-フルオロ-4-メチルフェニル基、2-メチル-4-フルオロフェニル基、2-メチル-5-フルオロフェニル基、3-メチル-4-フルオ

ロフェニル基、2-クロロ-4-メチルフェニル基、2-クロロ-5-メチルフェニル基、2-クロロ-6-メチルフェニル基、2-メチル-3-クロロフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、3-メチル-4-クロロフェニル基、2-クロロ-4, 6-ジメチルフェニル基、2-メトキシ-4-フルオロフェニル基、2-フルオロ-4-メトキシフェニル基、2-フルオロ-4-エトキシフェニル基、2-フルオロ-6-メトキシフェニル基、3-フルオロ-4-エトキシフェニル基、3-クロロ-4-メトキシフェニル基、2-メトキシ-5-クロロフェニル基、3-メトキシ-6-クロロフェニル基、5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】一般式(1)で表される化合物において、さらに、 $Ar_1$ と $Ar_2$ は結合している窒素原子と共に含窒素複素環を形成してもよく、好ましくは、 $-NAr_1$   $Ar_2$ は置換または未置換の-N-カルバゾリル基、置換または未置換の-N-フェノキサジニル基、あるいは置換または未置換の-N-フェノチアジニル基を形成してもよく、好ましくは、未置換、もしくは、置換基として、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換または多置換されていてもよい-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フェノチアジニル基であり、より好ましくは、未置換、もしくは、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、あるいは炭素数6~10のアリール基で単置換あるいは多置換されていてもよい-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニル基、あるいは-N-フェノチアジニル基であり、さらに好ましくは、未置換の-N-カルバゾリル基、未置換の-N-フェノキサジニル基、あるいは未置換の-N-フェノチアジニル基である。

【0018】 $-NAr_1$   $Ar_2$ は含窒素複素環を形成してもよく、具体例としては、例えば、-N-カルバゾリル基、2-メチル-N-カルバゾリル基、3-メチル-N-カルバゾリル基、4-メチル-N-カルバゾリル基、3-n-ブチル-N-カルバゾリル基、3-n-ヘキシル-N-カルバゾリル基、3-n-オクチル-N-カルバゾリル基、3-n-デシル-N-カルバゾリル基、3, 6-ジメチル-N-カルバゾリル基、2-メトキシ-N-カルバゾリル基、3-メトキシ-N-カルバゾリル基、3-エトキシ-N-カルバゾリル基、3-イソプロポキシ-N-カルバゾリル基、3-n-ブトキシ-N-カルバゾリル基、3-n-オクチルオキシ-N-カルバゾリル基、3-n-デシルオキシ-N-カルバゾリル基、3-フェニル-N-カルバゾリル基、3-(4'-メチルフェニル)

-N-カルバゾリル基、3-(4'-tert-ブチルフェニル)-N-カルバゾリル基、3-クロロ-N-カルバゾリル基、-N-フェノキサジニル基、-N-フェノチアジニル基、2-メチル-N-フェノチアジニル基などを挙げることができる。

【0019】前記一般式(1)および一般式(2)で表される化合物において、 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、置換または未置換のアリール基、あるいは置換または未置換のアラルキル基を表し、好ましくは、水素原子、炭素数1~16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数4~16の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数5~16の置換または未置換のアラルキル基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1~14の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~12の置換または未置換のアリール基、あるいは炭素数7~12の置換または未置換のアラルキル基であり、さらに好ましくは、 $R_1$  および  $R_2$  は炭素数1~12の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数6~10の炭素環式芳香族基、あるいは炭素数7~10の炭素環式アラルキル基であり、特に好ましくは、炭素数1~8の直鎖または分岐状のアルキル基である。

【0020】尚、 $R_1$  および  $R_2$  の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1$  および  $Ar_2$  の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 $R_1$  および  $R_2$  の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-ヘキサデシル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0021】また、 $R_1$  および  $R_2$  の置換または未置換のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、フルフリル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、4-イソプロピルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-n-ヘキシルベンジル基、4-ノニルベンジル基、3, 4-ジメチルベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、4-n-ヘキシルオキシベンジル基、4-ノニルオキシベ

ンジル基、4-フルオロベンジル基、3-フルオロベンジル基、2-クロロベンジル基、4-クロロベンジル基などのアラルキル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】 $Z_1$  および  $Z_2$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数4～20の置換または未置換のアリール基であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1～8の直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは炭素数6～12の置換または未置換のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子である。

【0023】尚、 $Z_1$  および  $Z_2$  の直鎖、分岐または環状のアルキル基の具体例としては、例えば、 $R_1$  および  $R_2$  の具体例として挙げた直鎖、分岐または環状のアルキル基を例示することができる。また、 $Z_1$  および  $Z_2$  の置換または未置換のアリール基の具体例としては、例えば、 $Ar_1$  および  $Ar_2$  の具体例として挙げた置換または未置換のアリール基を例示することができる。 $Z_1$  および  $Z_2$  のハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基の具体例としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、2-エチルブトキシ基、3,3-ジメチルブトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基などのアルコキシ基を挙げることができる。

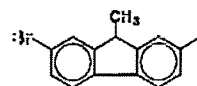
【0024】本発明に係る一般式(1)で表される化合物および一般式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物(化9～化28)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、式中、Phはフェニル基を、Bzはベンジル基を表す。

【0025】

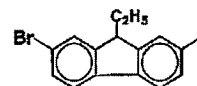
【化9】

# 例示化合物番号

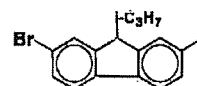
A-1



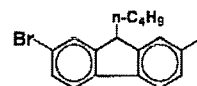
A-2



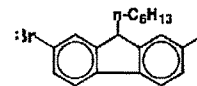
A-3



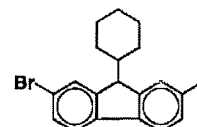
A-4



A-5

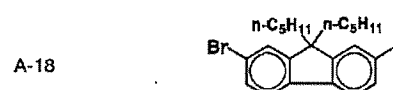
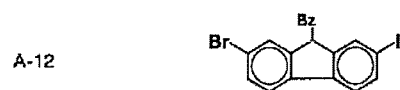
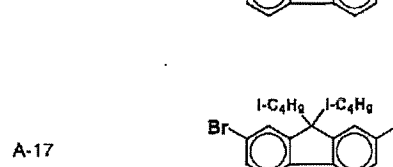
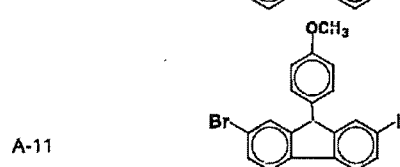
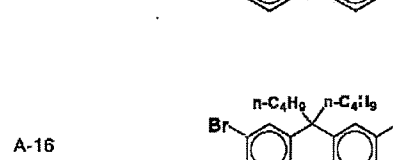
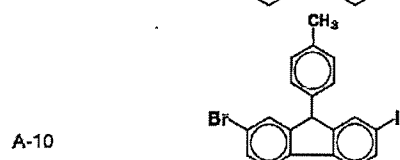
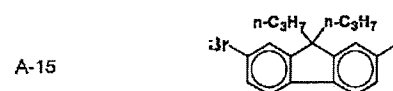
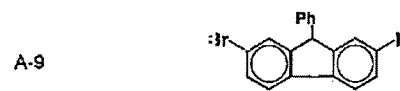
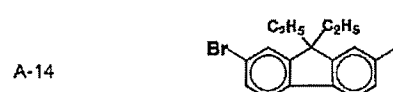
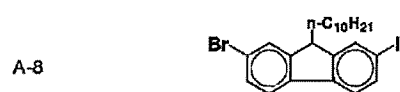
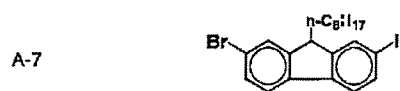


A-6



【0026】

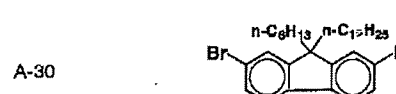
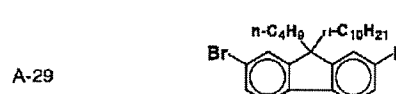
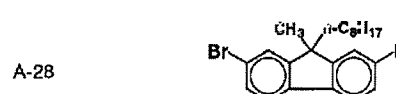
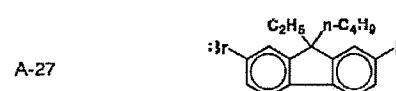
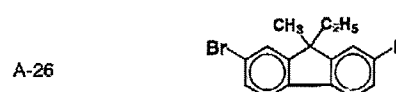
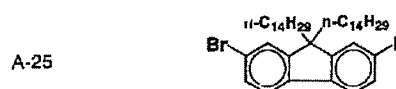
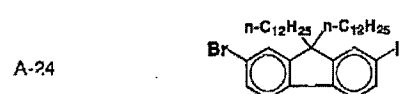
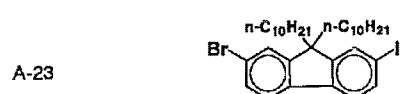
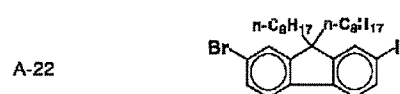
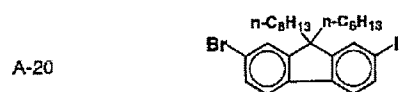
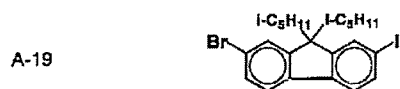
【化10】



【0027】  
【化11】

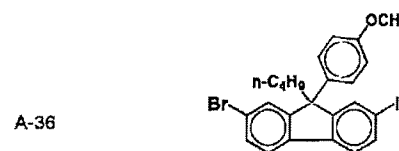
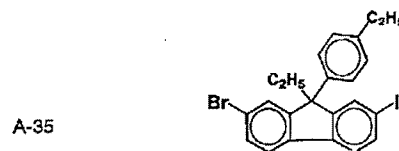
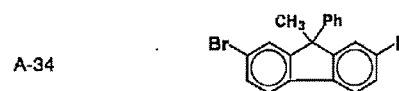
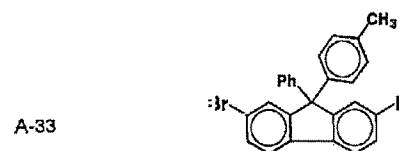
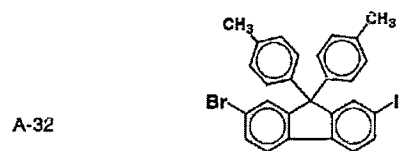
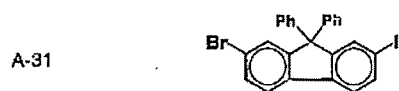
【0028】  
【化12】



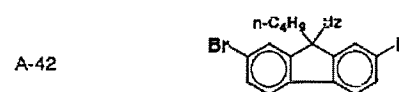
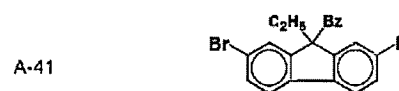
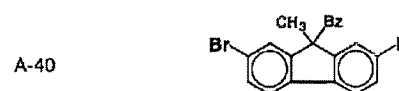
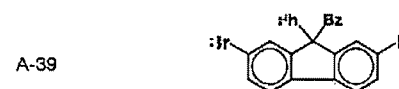
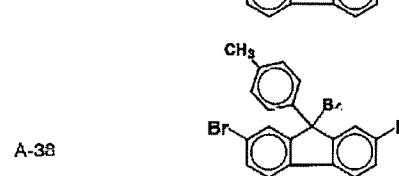
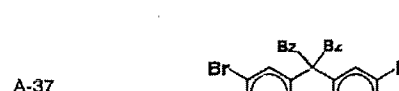


【0029】  
【化13】

【0030】  
【化14】



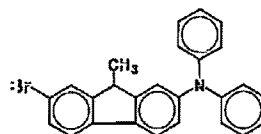
【0031】  
【化15】



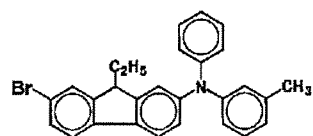
【0032】  
【化16】

例示化合物番号

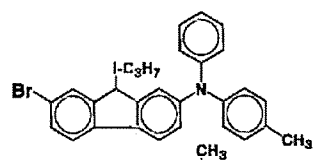
B-1



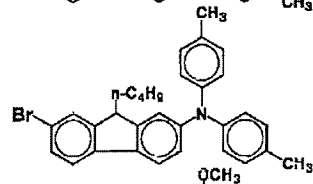
B-2



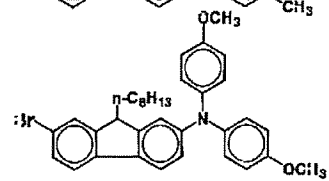
B-3



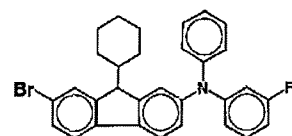
B-4



B-5



B-6



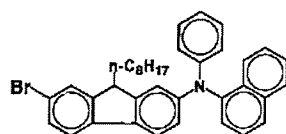
【0033】

【化17】

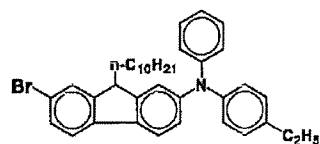
【0034】

【化18】

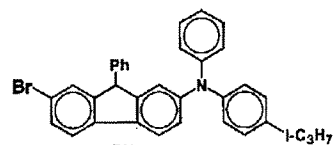
B-7



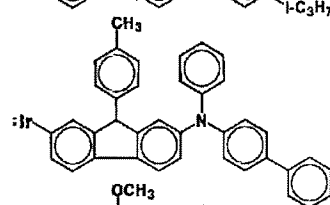
B-8



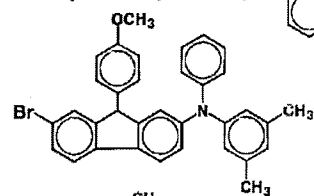
B-9



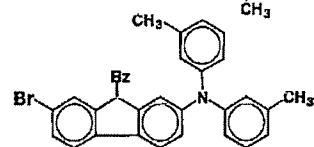
B-10



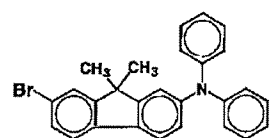
B-11



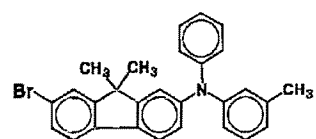
B-12



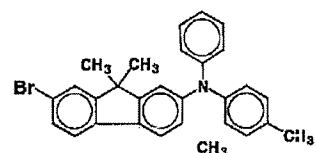
B-13



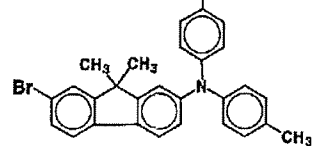
B-14



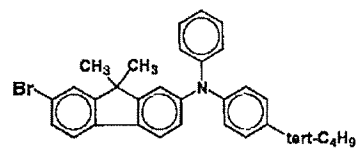
B-15



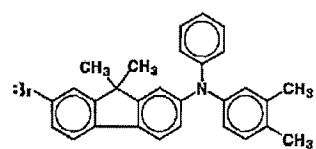
B-16



B-17



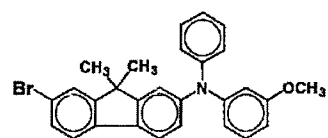
B-18



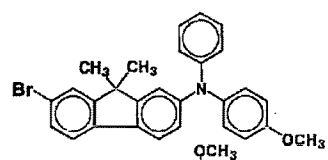
【0035】

【化19】

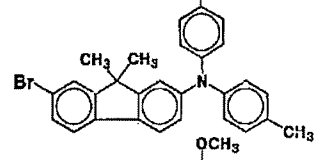
B-19



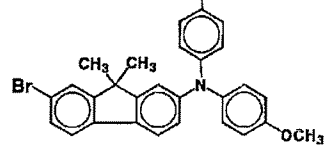
B-20



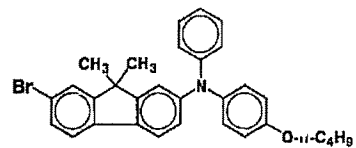
B-21



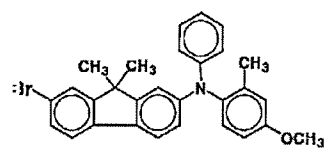
B-22



B-23



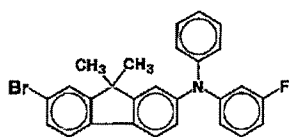
B-24



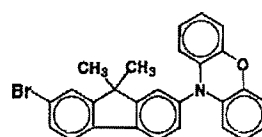
【0036】

【化20】

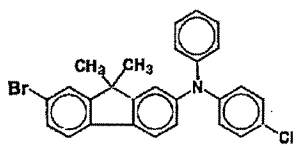
B-25



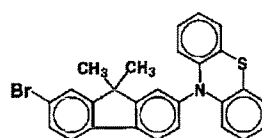
B-31



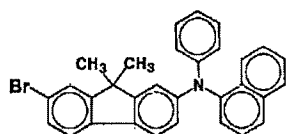
B-26



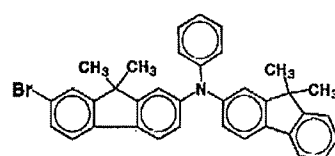
B-32



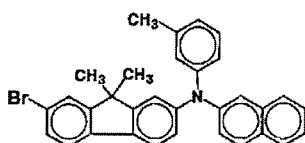
B-27



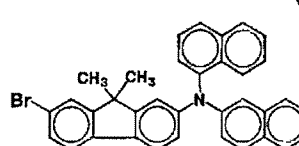
B-33



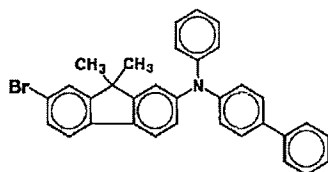
B-28



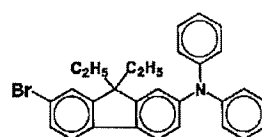
B-34



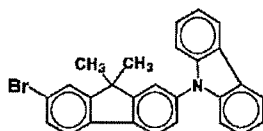
B-29



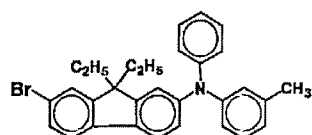
B-35



B-30



B-36



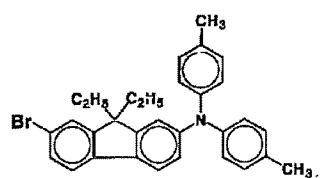
【0037】  
【化21】

【0038】  
【化22】

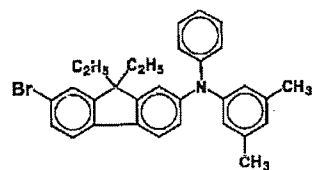
【0039】

【化23】

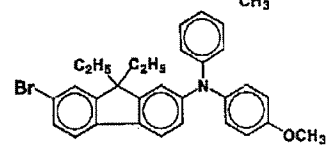
H-37



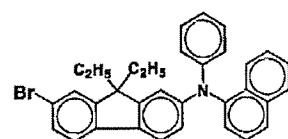
B-38



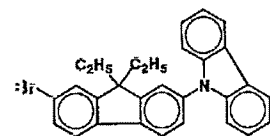
B-39



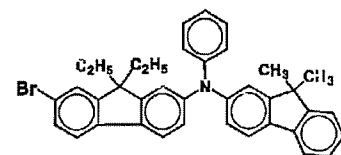
B-40



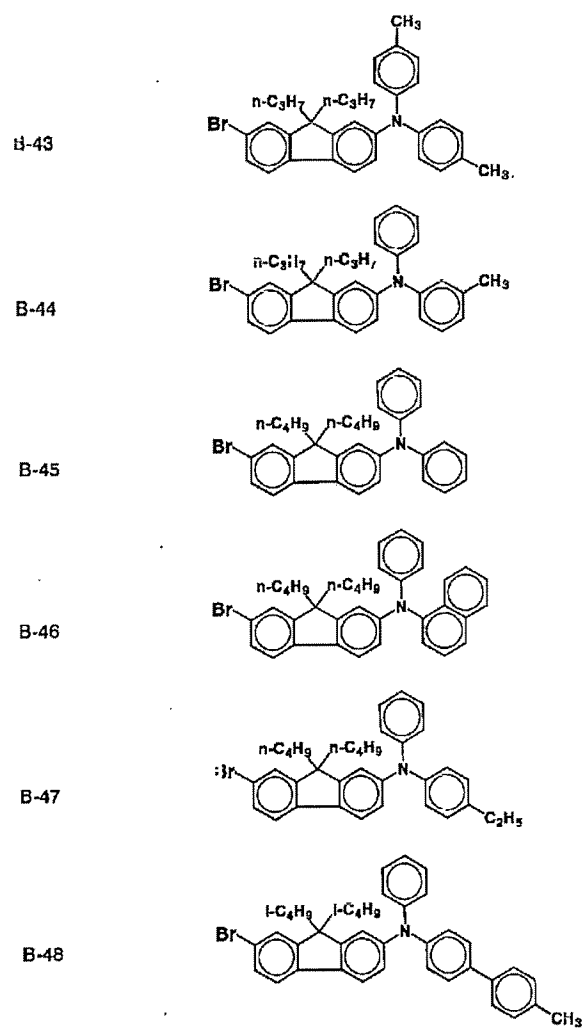
B-41



H-42

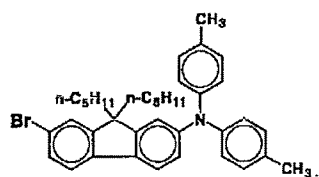




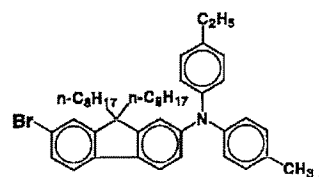


【0040】  
【化24】

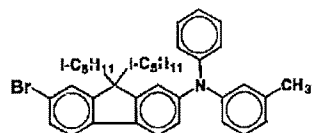
13-49



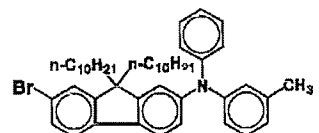
H-55



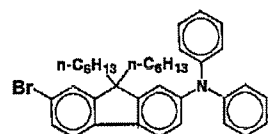
B-50



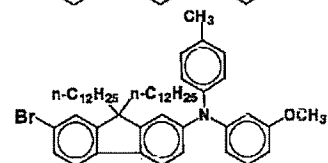
B-56



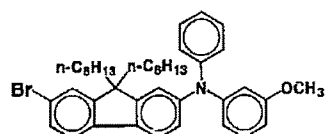
B-51



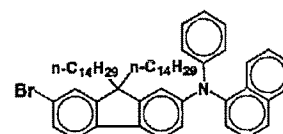
B-57



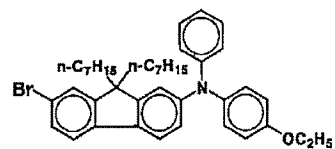
B-52



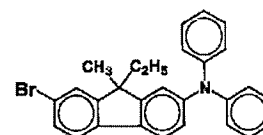
B-58



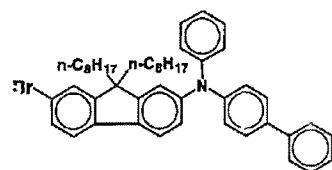
B-53



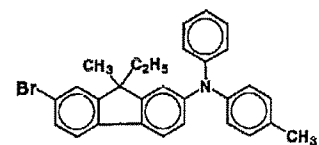
B-59



B-54



13-60



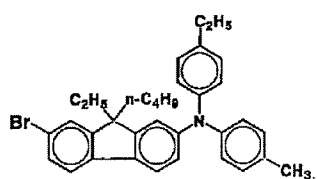
【0041】

【化25】

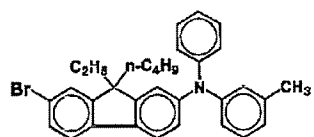
【0042】

【化26】

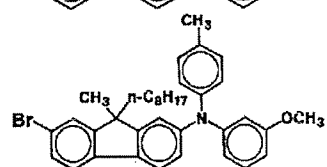
U-61



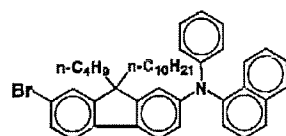
B-62



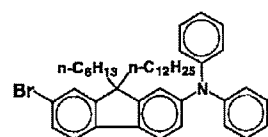
B-63



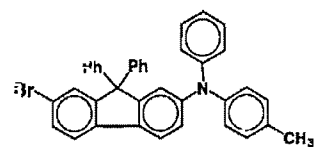
B-64



B-65



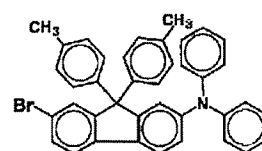
B-66



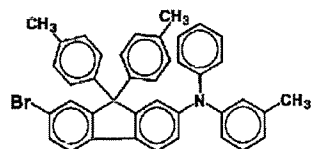
【0043】

【化27】

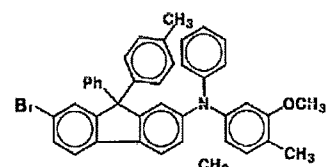
H-67



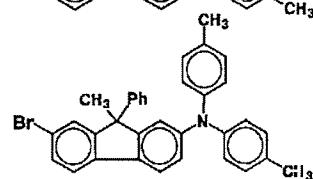
B-68



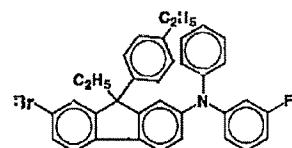
B-69



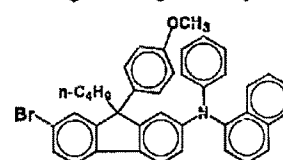
B-70



B-71

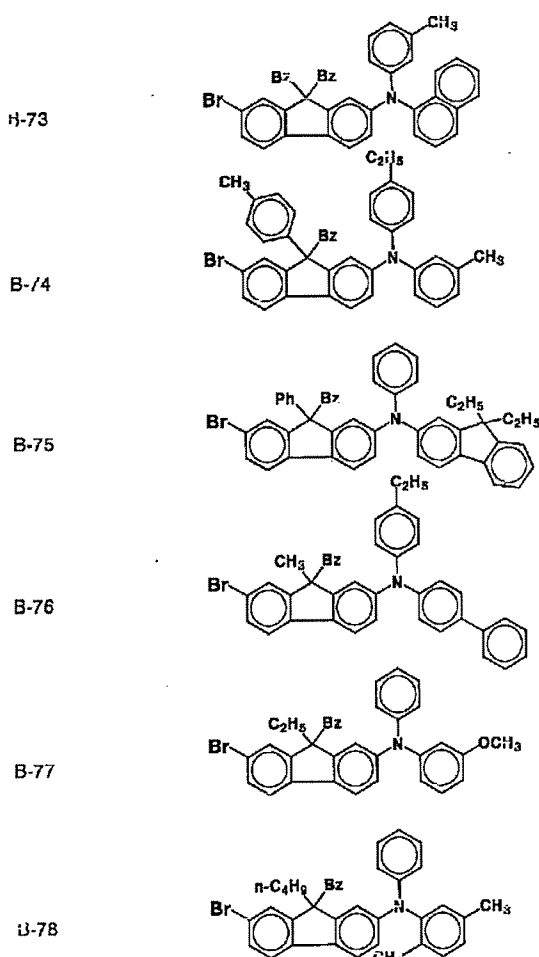


B-72



【0044】

【化28】



【0045】本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物は、例えば、前記一般式(2)で表される2-ヨード-7-ブプロモ-9H-フルオレン誘導体に、銅また銅化合物の存在下で、一般式(3)(化29)で表される化合物を作用(ウルマン反応)させることにより製造することができる。

【0046】

【化29】

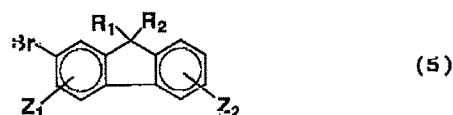
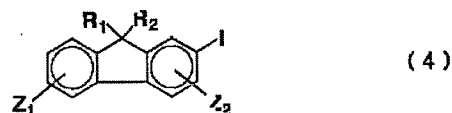


〔式中、Ar<sub>1</sub>およびAr<sub>2</sub>は、一般式(1)と同じ意味を表す〕

【0047】また、本発明に係る前記一般式(2)で表される化合物は、例えば、一般式(4)(化30)で表される2-ヨードフルオレン誘導体を臭素化する(例えば、臭素を作用させる)ことにより製造することができる。また、一般式(5)(化30)で表される2-ブプロモフルオレン誘導体をヨウ素化する(例えば、塩素化ヨウ素を作用させる)ことにより製造することができる。

【0048】

【化30】



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は一般式(2)と同じ意味を表す〕

【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】実施例1 例示化合物番号A-13の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン(16g)、無水塩化第二鉄(150mg)を含有するクロロホルム(100ml)溶液を0℃に冷却し、該溶液に臭素(8.3g)を30分間で滴下した。滴下後、反応混合物を室温で、3時間攪拌した。反応混合物に、水(100g)および亜硫酸水素ナトリウム(5g)を加えた後、有機層を分液した。分液した有機層をさらに水洗した後、有機層を分離した。有機層よりクロロホルムを減圧下で留去した後、残渣をトルエン/n-ヘキサンの混合溶媒から2回再結晶して、例示化合物番号A-13の化合物を無色の結晶として、15g得た。融点は179~181℃であった。

【0051】実施例2 例示化合物番号A-14の化合物の製造

実施例1において、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-9, 9-ジエチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-14の化合物を製造した。融点は186~188℃であった。

【0052】実施例3 例示化合物番号A-16の化合物の製造

実施例1において、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-9, 9-ジ-n-ブチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-16の化合物を製造した。融点は80~82℃であった。

【0053】実施例4 例示化合物番号A-20の化合物の製造

実施例1において、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-9, 9-ジ-n-ヘキシル-9H-フルオレンを使用した以

外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-20の化合物を製造した。融点は67~69℃であった。

【0054】実施例5 例示化合物番号A-22の化合物の製造

実施例1において、2-ヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-9, 9-ジ-n-オクチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例1に記載の方法に従い、例示化合物番号A-22の化合物を製造した。融点は48~50℃であった。

【0055】実施例6 例示化合物番号B-13の化合物の製造

窒素雰囲気下で、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン(8g)、N, N-ジフェニルアミン(4g)、金属銅粉(3g)、および無水炭酸カリウム(6g)をo-ジクロロベンゼン(50g)中、190℃で8時間攪拌した。反応混合物を100℃に冷却後、熱浴過した後、溶液からo-ジクロロベンゼンを減圧下で留去し、黄色の固体を得た。この固体をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液: トルエン/n-ヘキサン)で処理した後、淡黄色の結晶として、例示化合物番号B-13の化合物を7.9g(収率90%)得た。融点は168~170℃であった。

【0056】参考例

実施例6において、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従って、2-ヨード-7-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを製造しようとしたところ、2, 7-ビス(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン(35%)、原料である2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン(20%)が主成分であり、目的とする2-ヨード-7-(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンは、9%しか得ることができなかった。

【0057】実施例7 例示化合物番号B-14の化合物の製造

実施例6において、N, N-ジフェニルアミンを使用する代わりに、N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号B-14の化合物を収率92%で製造した。融点は150~152℃であった。

【0058】実施例8 例示化合物番号B-16の化合物の製造

実施例6において、N, N-ジフェニルアミンを使用す

る代わりに、N, N-ジ(4-メチルフェニル)アミンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号B-16の化合物を収率90%で製造した。融点は177~179℃であった。

【0059】実施例9 例示化合物番号B-27の化合物の製造

実施例6において、N, N-ジフェニルアミンを使用する代わりに、N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号B-27の化合物を収率90%で製造した。融点は188~190℃であった。

【0060】実施例10 例示化合物番号B-35の化合物の製造

実施例6において、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジエチル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号B-35の化合物を収率92%で製造した。融点は168~171℃であった。

【0061】実施例11 例示化合物番号B-51の化合物の製造

実施例6において、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを使用する代わりに、2-ヨード-7-ブロモ-9, 9-ジ-n-ヘキシル-9H-フルオレンを使用した以外は、実施例6に記載の方法に従い、例示化合物番号B-51の化合物を収率88%で製造した。融点は111~114℃であった。

【0062】応用例

窒素雰囲気下で、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-ブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン(2.2g)、N, N-ジ(4-メチルフェニル)アミン(1.0g)、トリ(tert-ブチル)フォスフィン(0.1ml)、ナトリウム-tert-ブトキシド(0.8g)、酢酸パラジウム(8mg)をトルエン(50ml)中で、8時間還流した。反応混合物よりトルエンを減圧下で留去した後、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー(溶出液: トルエン/n-ヘキサンの混合溶媒)で処理した後、淡黄色の結晶として、2-(N, N-ジフェニルアミノ)-7-[N', N'-ジ(4'-メチルフェニル)アミノ]-9, 9-ジメチル-9H-フルオレンを2.6g(収率94%)得た。

【0063】

【発明の効果】本発明により、新規なフルオレン化合物を提供することが可能になった。例えば、電子写真感光体用の電荷輸送材料、有機電界発光素子用の正孔注入輸送材料などとして優れた特性を有するアミン化合物の製造中間体として有用なフルオレン化合物を提供することが可能になった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C036 AA03 AA12 AA17  
4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03  
EA01 EB01 EC06 ED01  
4C204 BB04 CB25 DB01 EB01 FB14  
GB01  
4H006 AA01 AB84